

042605

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091206 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 315/06, 317/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05228
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-123646 2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 小西化学工業株式会社 (KONISHI CHEMICAL IND. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 3 丁目 4 番 7 7 号 Wakayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大井 册雄 (OI, Fumio) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 3 丁目 4 番 7 7 号 小西化学工業株式会社内 Wakayama (JP). 柳瀬 典男 (YANASE, Norio) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山市 小雑賀 3 丁目 4 番 7 7 号 小西化学工業株式会社内 Wakayama (JP). 北原 隆行 (KITA-HARA, Takayuki) [JP/JP]; 〒641-0007 和歌山県 和歌山
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(54) 発明の名称: ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(57) Abstract: A process for producing dihydroxydiphenyl sulfone in which only trihydroxytriphenyl disulfone and coloring impurities are effectively removed without changing the proportion of dihydroxydiphenyl sulfone isomers. The process for producing dihydroxydiphenyl sulfone is characterized by dissolving or suspending crude dihydroxydiphenyl sulfone containing trihydroxytriphenyl disulfone in an aqueous solvent, regulating the pH of the solution or suspension to 5 to 7, optionally cooling it, and separating out the dihydroxydiphenyl sulfone crystals precipitated.

(57) 要約:

本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を変化させずに、トリヒドロキシトリフェニルジスルホンと着色性不純物のみを効果的に除去する、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。即ち、本発明は、トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法である。

WO 03/091206 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

技 術 分 野

- 5 本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

背 景 技 術

- 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、4, 4' - 体ともいう）、
2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、2, 4' - 体ともいう）、
10 またはそれらの混合物は、エンジニアリングポリマー原料、感熱紙用顕色剤などの用途に有用である。しかしながら、ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成反応で副生するトリヒドロキシトリフェニルジスルホン（以下、トリ体ともいう）および着色性不純物は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの性能を低下させる原因となるため、その効果的な除去法が求められていた。

15

発 明 の 開 示

- 本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を変化させずに、トリ体と着色性不純物のみを効果的に除去する、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的とする。
- 20 本発明は、下記に示すとりのジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供するものである。

- 項1. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法
- 25 。

項2. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、アルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とし、次いで酸性物質を添加してpHを5以上7以下に調整し、必要により冷却し

て、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

項3. pHを6以上7未満に調整することを特徴とする項1または2に記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

- 5 項4. 粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリヒドロキシトリフェニルスルホンの含有量が、30重量%以下であることを特徴とする項1～3のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

項5. 結晶を分離する温度が60℃以下であることを特徴とする項1～4のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

- 10 本発明においては、トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態でpHを5以上7以下に調整することを必須とする。しかしながら、この態様の中には、例えば、該トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを水系溶媒中に加えただけで上記pH範囲に入れば特にpH調整を必要としないので、この場合も包含される。

- 15 本発明における原料の、トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンとしては、特に限定されるものではなく、溶媒を含んだジヒドロキシジフェニルスルホンの反応生成物、該反応生成物から溶媒を除去した乾溜物、該反応生成物からスルホン酸類を除去したもの、該反応生成物に塩基性水溶液を加えてジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体類を抽出分離した溶液、または市販の異性体
20 混合物粗製品などを用いることができる。

- その粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリ体の含有量は、30重量%以下であるのが好ましく、20重量%以下であるのがより好ましい。また、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-体と4, 4'-体の重量比は、種々の態様が可能であり、2, 4'-体/4, 4'-体=0/100～99/1であるのが好ましく、0.1/99.9～98/2であるのがより好ましい。
25

また、本発明に用いられる粗ジヒドロキシジフェニルスルホンには、その他の不純物としてスルホン酸類および反応溶媒等を含有していても良い。

本発明において用いられる水系溶媒としては、水が好ましい。この水は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の炭素数1～3のアルコール類、

アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類等の水溶性溶媒を、40重量%以下含有していても良い。

水系溶媒の使用量は、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンに対して20重量倍以下であるのが好ましく、0.5～10重量倍であるのがより好ましく、2～8重量倍であるのが特に好ましい。

本発明において用いられるアルカリとしては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 等のアルカリ金属水酸化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等のアルカリ金属炭酸塩、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 等のアルカリ金属重炭酸塩、アンモニア、トリエチルアミン等のアミン化合物等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属水酸化物が好ましく、 NaOH がより好ましい。

アルカリの使用量は、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、2当量以下であるのが好ましく、0.001～1当量であるのがより好ましい。ここで1当量とは、2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計1モルを、2, 4'-一体の一アルカリ金属塩、4, 4'-一体の一アルカリ金属塩およびトリ体の一アルカリ金属塩の合計1モルに変えるのに必要なアルカリの量をいう。従って、アルカリとしてアルカリ金属水酸化物やアルカリ金属重炭酸塩やアミン化合物を用いる場合には、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、2倍モル量以下であるのが好ましく、0.001～1倍モル量であるのがより好ましい。また、アルカリとしてアルカリ金属炭酸塩を用いる場合には、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、1倍モル量以下であるのが好ましく、0.0005～0.5倍モル量であるのがより好ましい。

なお、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンにスルホン酸類が含まれている場合には、上記使用量に加えて、スルホン酸類の中和当量に相当する量のアルカリを添加することが好ましい。

粗ジヒドロキシジフェニルスルホンにアルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とする際の温度は、室温から溶媒の沸騰温度までの範囲内であるのが好まし

い。必要に応じて加圧にしても良い。また、必要に応じて溶解状態で活性炭処理を行っても良いし、還元剤を添加して脱色操作を行っても良い。

次に、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶液または懸濁液に、酸性物質を添加する。この酸性物質としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸、酢酸等
5 の有機酸等が挙げられる。

溶液または懸濁液に酸性物質を添加し、必要に応じて冷却すると、2, 4' - 体および4, 4' - 体からなるジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物が晶析する。この際の液のpHは5以上7以下であり、6以上7未満であるのが好ましく、6.2～6.8であるのがより好ましい。また、晶析温度としては、室
10 温～90℃の範囲内であるのが好ましい。

析出したジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物結晶は、濾過（真空濾過、加圧濾過、遠心分離等）、デカンテーション等の一般的な固液分離方法により、分離することができる。結晶を分離する際の温度は、60℃以下であるのが好ましく、50℃以下であるのがより好ましく、20～45℃であるのが特に好
15 ましい。

上記のような本発明の製造方法によって得られるジヒドロキシジフェニルスルホンのトリ体含有量は、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。

また、本発明の製造方法によれば、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の着色性不純物を極めて効果的に除去することができる。例えば、5%アセトン溶液
20 のAPHAが1000～2000である粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを原料として本発明の製造方法を行うと、得られるジヒドロキシジフェニルスルホンのAPHAを500程度以下に軽減することができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により、本発明の方法をさらに具体的、詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1

4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン75重量%、2, 4' - ジヒドロ

キシジフェニルスルホン20重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン5重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶液のAPHAが1000）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計：0.39モル）に、水300gと水酸化ナトリウム8g（0.2モル、4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計に対して0.5倍モル）を加え、90℃に加熱して溶解した。この溶液に50℃で50%硫酸を加えてpHを6.5に調整し、35℃まで冷却して析出した結晶を濾別、水洗、乾燥して、92gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン78.9重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン21.0重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0.1重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは400であった。

実施例2

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン50重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン40重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン10重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶液のAPHAが1500）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計：0.38モル）を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、89gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン55.8重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン44.0重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0.2重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは500であった。

実施例3

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン95重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン2重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン3重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶液のAPHAが1000）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計：0.40モル）を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、95gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン98重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン2重量%およ

びトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは400であった。

実施例4

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン69重量%、2, 4'-ジヒドロ
5 キシジフェニルスルホン19重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスル
ホン12重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%
アセトン溶液のAPHAが1000）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体と
トリ体の合計：0.38モル）に、メタノール40mlと水360mlの混合液
および水酸化ナトリウム4.8g（0.12モル、4, 4'-一体と2, 4'-一体
10 とトリ体の合計に対して0.3倍モル）を加え、80℃に加熱して溶解した。こ
の溶液に50℃で硫酸を加えてpHを6.7に調整し、25℃まで冷却して析出
した結晶を濾別、水洗、乾燥して、80gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結
果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン78重量%、2, 4'-ジヒド
ロキシジフェニルスルホン22重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスル
15 ホン0重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは300であった。

実施例5

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン17重量%、2, 4'-ジヒドロキ
シジフェニルスルホン78重量%、トリヒドロキシトリフェニルジスルホン5重
量%を含有するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶
20 液のAPHAが1000）100g（4, 4'-体と2, 4'-体とトリ体の合計：
0.39モル）を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、92gの乾燥結
晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン1
7重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン83重量%、トリヒドロ
キシトリフェニルジスルホン0.1重量%であり、5%アセトン溶液のAPHA
25 は450であった。

比較例1

実施例1において、50%硫酸の添加量を減らしてpHを7.5に調整した以
外は実施例1と同様の操作を行った。得られた乾燥結晶は79gであり、実施例
1に比較して13g収量が低下した。HPLC分析の結果、この乾燥結晶は、4

、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン85重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは200であった。

比較例2

- 5 実施例1において、50%硫酸の添加量を増やしてpHを4.0に調整した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた乾燥結晶は98gであった。HPLC分析の結果、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン76重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン19重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン5重量%であり、5%アセトン溶液のAPHAは1000であ
- 10 った。トリヒドロキシトリフェニルジスルホンおよび着色性不純物は、ほとんど除去できなかった。

産業上の利用の可能性

- 本発明の方法によれば、水系溶媒を用いて、ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を大きく変化させることなく、トリ体と着色性不純物を極めて効果的に除去することができる。さらに、ジヒドロキシジフェニルスルホンの回収率においても非常に優れている。
- 15

また、有機溶媒を使用しないので、操作性、安全性、衛生面、経済性において非常に優れている。

請 求 の 範 囲

1. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含有する粗ジヒドロキシジフェニル
スルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの
5 結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
2. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含有する粗ジヒドロキシジフェニル
スルホンを、水系溶媒中、アルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とし、
次いで酸性物質を添加してpHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、
析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とする
10 ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
3. pHを6以上7未満に調整することを特徴とする請求項1または2に記載
のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
4. 粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリヒドロキシトリフェニルジス
ルホンの含有量が、30重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のい
15 ずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
5. 結晶を分離する温度が60℃以下であることを特徴とする請求項1～4の
いずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C315/06, C07C317/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C315/00, C07C317/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-139756 A (Konishi Chemical Industry Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Pages 2 to 4 (Family: none)	1-5
Y	JP 10-25277 A (Konishi Chemical Industry Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Pages 2 to 3 (Family: none)	1-5
Y	EP 220855 A1 (AMOCO CORP.), 06 May, 1987 (06.05.87), & JP 62-93271 A & US 5001270 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2003 (30.07.03)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C315/06, C07C317/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C315/00, C07C317/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-139756 A(小西化学工業株式会社)1998.05.26 第2-4頁 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-25277 A(小西化学工業株式会社)1998.01.27 第2-3頁 (ファミリーなし)	1-5
Y	EP 220855 A1(AMOCO CORPORATION)1987.05.06 & JP 62-93271 A & US 5001270 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443